

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-116311

(43)Date of publication of application : 28.04.2005

(51)Int.Cl.

H01M 8/06

C01B 3/38

(21)Application number : 2003-348283

(71)Applicant : HITACHI LTD
BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 07.10.2003

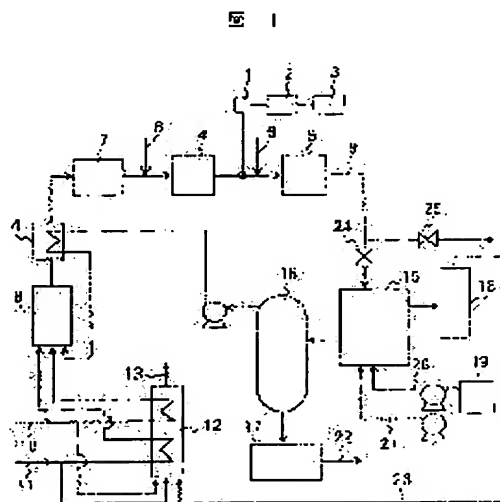
(72)Inventor : YOSHII YASUO
YOSHIDA NORIKO
NAGAYAMA KOSEI
HIGASHIYAMA KAZUHISA
YATABE HIROSHI
MIYATA TERUFUMI

(54) FUEL CELL SYSTEM EQUIPPED WITH DETERIORATION EVALUATION MEANS OF CATALYST FOR CARBON MONOXIDE REMOVAL, AND ITS OPERATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent harmful CO from entering into a fuel cell stack by a prescribed quantity or more by evaluating the deterioration state of the CO removal catalyst which selectively oxidizes CO in a gas fuel.

SOLUTION: This is a fuel cell system that is equipped with a reforming device which reforms a hydrocarbon system fuel into a reformed gas containing carbon monoxide and hydrogen, a carbon monoxide removal device which, by supplying an oxidation gas into the reformed gas, reacts carbon monoxide and oxygen selectively under existence of a CO selective oxidation catalyst, a fuel reforming device which has an oxidant gas supply means at the upstream of the carbon monoxide removal device and an oxygen concentration sensor at the downstream of the carbon monoxide removal device, and a fuel cell at the downstream of the fuel reforming device, and that diagnoses the deterioration state of a catalyst filled in the carbon monoxide removal device by oxygen concentration detected by the above oxygen concentration sensor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) **公開特許公報(A)**

(11) 特許出願公開番号

特開2005-116311

(P2005-116311A)

(43) 公開日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int.Cl.⁷

HO 1 M 8/08

CO 1 B 3/38

F 1

HO 1 M 8/06

CO 1 B 3/38

テーマコード (参考)

4 G 1 4 0

5H027

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 13 頁)

(21) 出題番号 特願2003-348283 (P2003-348283)

(22) 出願日 平成15年10月7日 (2003. 10. 7)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構(再)委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号

(71) 出願人 000005441

バブコック日立株式会社

東京都港区浜松町二丁目4番1号

(74) 代理人 100068504

弁理士 小川 勝男

(74) 代理人 100086656

弁理士 田中 恭助

(72) 発明者 吉井 泰雄

茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 株式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

[最終頁に続く](#)

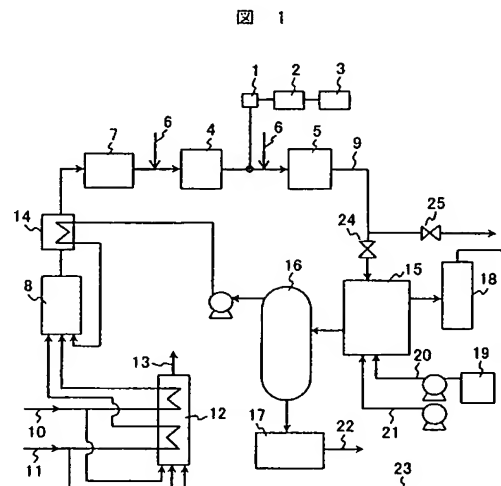
(54) 【発明の名称】 一酸化炭素除去用触媒の劣化評価手段を備えた燃料電池システム及びその運転方法

(57) 【要約】

【課題】 気体燃料中のCOを選択酸化するCO除去触媒の劣化状態を評価して、有害なCOが所定量以上燃料電池スタックに入り込むのを防止する。

【解決手段】 炭化水素系燃料を一酸化炭素と水素を含む改質ガスにする改質装置と、前記改質ガス中に酸化ガスを供給してCO選択酸化触媒の存在下で一酸化炭素と酸素を選択的に反応させる一酸化炭素除去装置と、該一酸化炭素除去装置の上流に酸化剤ガス供給手段と、前記一酸化炭素除去装置の後流に酸素濃度センサーを備えた燃料改質装置と該燃料改質装置の後流に燃料電池を備え、前記一酸化炭素除去装置に充填された触媒の劣化状態を前記酸素濃度センサーで検出した酸素濃度から診断する燃料電池システム。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池スタックと、該燃料電池スタックに気体燃料を供給する装置と、燃料中のCOと酸素を反応させてCOを除去するCO除去触媒を備えたCO除去装置と、該CO除去装置の出口又は下流における酸素濃度を検出する酸素濃度センサーと、該CO除去装置の入口又は上流に酸化剤ガスを供給する酸化剤ガス供給装置と、該酸素濃度センサーにより検出した該CO除去装置の出口又は下流における酸素濃度と該CO除去装置のCO除去率との相関データを蓄積し、記憶する記憶装置と、該酸素濃度センサーにより検出したある時点 t_1 の酸素濃度を、前記相関データと照合することにより該CO除去触媒の t_1 及び／又はその近傍における劣化状態を評価する評価装置とを備えることを特徴とする燃料電池システム。

10

【請求項 2】

請求項 1 において、上記気体燃料を供給する装置は、炭化水素燃料をCOと水素を含む改質ガスに変換する改質装置であることを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 3】

請求項 1 において、CO除去装置が燃料電池と気体燃料又は改質ガスの経路上に複数個設けられ、少なくとも上流側のCO除去装置の出口又は下流に酸素濃度センサーを設けたことを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 4】

請求項 3 において、下流側のCO除去装置の出口又は下流に酸素濃度センサーを設けたことを特徴とする燃料電池システム。

20

【請求項 5】

請求項 1 において、上記評価装置は、酸素濃度とCO除去率との相関データから t_1 及び／又はその近傍におけるCO除去触媒の除去率を計算し、その結果によりCO除去触媒の劣化状態を評価することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 6】

請求項 1 において、前記CO除去率が目標値以下となる運転時間に係わるパラメータを演算して前記CO除去用触媒の交換時期を判定する触媒寿命評価手段を備えたことを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 7】

請求項 1 において、前記CO除去装置に充填された触媒の劣化状態を前記酸素濃度センサーで検出した酸素濃度の増加から判断することを特徴とする燃料電池システム。

30

【請求項 8】

請求項 1 において、CO除去触媒の劣化評価装置により触媒が劣化したと判断された場合は、前記気体燃料供給装置で生成される改質ガスの前記燃料電池への供給を停止することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 9】

請求項 1 において、該相関データを蓄積した触媒劣化評価手段を備え、該触媒劣化評価手段により触媒が劣化したと判断された場合は、前記CO除去触媒の触媒層温度を上昇させることを特徴とする燃料電池システム。

40

【請求項 10】

請求項 1 において、前記期待燃料供給装置は燃料改質装置であって、CO除去触媒の劣化評価手段により触媒が劣化したと判断された場合は、前記燃料改質装置に供給する空気及び燃料の量を低下することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 11】

請求項 1 において、CO触媒の劣化評価手段により触媒が劣化したと判断された場合は、前記酸化剤ガス供給装置において前記CO除去装置へ供給する酸化剤ガスの流量を増大することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項 12】

気体または液体の炭化水素系燃料を一酸化炭素と水素を含む改質ガスに変換する改質装

50

置と、前記改質ガス中に酸化ガスを供給して一酸化炭素と酸素を選択的に反応させるCO除去触媒を有する一酸化炭素除去装置と、該一酸化炭素除去装置の入口又は上流に酸化剤ガス供給手段と、前記一酸化炭素除去装置の出口または後流に酸素濃度センサーを備えた燃料改質装置と、該燃料改質装置の後流に燃料電池を備え、予め前記燃料改質装置に対して前記酸素濃度センサーで検出した酸素濃度と一酸化炭素除去率との相関データを取得し、該相関データを蓄積した触媒劣化評価手段と、前記酸素濃度センサーで検出した実運転時の酸素濃度を、前記触媒劣化評価手段に蓄積された酸素濃度と一酸化炭素除去率の相関データに照合して、当該時点の一酸化炭素除去率を演算する装置とを備え、その演算結果から前記一酸化炭素除去装置に充填された触媒の劣化状態を評価することを特徴とする燃料電池システム。

10

【請求項13】

請求項12において、前記一酸化炭素除去装置は複数個から構成され、少なくとも一つのCO除去装置の出口又は後流に酸素濃度センサーを備えたことを特徴とする燃料電池システム。

【請求項14】

請求項12において、前記触媒劣化評価手段から演算された一酸化炭素除去率と、前記燃料改質装置の起動および停止回数ならびに前記燃料改質装置の積算運転時間を含む前記燃料改質装置の運転時間に係わるパラメータとの関係から、前記一酸化炭素除去率の低下率を演算することを特徴とする燃料電池システム。

【請求項15】

燃料電池スタックに供給する気体燃料に含まれるCOを接触反応により除去するCO除去装置の初期性能を評価するため、予め該COを接触反応により除去した気体燃料中の酸素濃度を検出し、検出した酸素濃度とCO除去装置のCO除去率とを相関データを蓄積、記憶し、酸素濃度センサーによりある時点 t_1 の酸素濃度を検出し、検出した酸素濃度を前記相関データと照合することにより、 t_1 及び/又はその近傍におけるCO除去率を求め、求めたCO除去率からCO除去触媒の劣化状態を評価することを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

20

【請求項16】

請求項15において、燃料改質装置から気体燃料を上記燃料電池スタックに供給するのであって、その燃料改質装置の起動・停止回数及び積算運転時間の少なくとも1つを含む運転パラメータを、上記相関データに加味して t_1 における酸素濃度から上記CO除去触媒の t_1 及び/又はその近傍における劣化度を評価することを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

30

【請求項17】

請求項16において、上記運転パラメータは、改質装置の起動・停止回数及び積算運転時間の少なくとも1つを含むことを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

【請求項18】

請求項15において、CO除去装置の下流の酸素濃度センサーで検出した酸素濃度とCO除去率との相関データを取得し、この相関データを蓄積することを特徴とする燃料電池システムの運転方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気体または液体の炭化水素系燃料を一酸化炭素（以下、COと略す）と水素（以下、 H_2 と略す）を含むガスに改質し、この改質ガスに含まれるCOを除去するCO除去装置を備えた燃料電池システム及びその運転方法に関する。特にCO除去装置に充填したCO選択酸化触媒の劣化状態を、CO除去装置出口又はその後流の酸素（以下、 O_2 と略す）濃度により診断する燃料電池システムとその運転方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

固体高分子型燃料電池（以下、PEFCと略す）システムでは天然ガス（LNG）等の燃料を水素製造装置内の改質触媒により H_2 に改質し、この時に発生するCOは、燃料電池の電極に有害である。そこで、改質触媒の後流に設置したCOシフト触媒で炭酸ガス（以下、 CO_2 と略す）と H_2 に変換することで減少させる。更にCOシフト触媒の後流に設置したCO選択酸化触媒ではCO選択酸化触媒の上流に空気などの酸化剤ガスを供給して酸化反応によりCOを減少させる。

【0003】

以下に燃料がLNGの時の水蒸気改質反応、COシフト反応及びCO選択酸化反応を示す。（1）式に示す改質反応では H_2 は数十容積%、またCOは数容積%程度発生する。

【0004】

改質反応： $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2 \cdots (1)$

PEFCの場合は、電極の貴金属触媒にCOが吸着して、電池性能が低下するため、燃料電池に供給する改質ガス中のCO濃度を許容濃度の10ppm以下に低減する必要がある。そこで、（2）式に示すCOシフト反応では、COは H_2O と反応して、 CO_2 に変換することにより、COシフト触媒出口のCO濃度を約5、000ppm程度まで減少させる。

【0005】

COシフト反応： $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \cdots (2)$

このCO濃度はPEFC燃料電池の許容濃度以上であるので、COシフト触媒の後流にCO選択酸化触媒を設置し、ここで（3）式に示す酸化反応により、COを CO_2 に変換して許容濃度以下にCOを減少させる。

【0006】

CO選択酸化反応： $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \cdots (3)$

酸化反応では O_2 が必要であるが、一般的にはCO選択酸化触媒の上流に空気を供給する。また供給する空気量は CO/O_2 比で1.0～3.0に設定する。供給する O_2 量すなわち空気量が多くなると、 O_2 は改質ガス中に高濃度含まれる H_2 と反応して H_2O を生成するため、改質した H_2 を減少させる結果となる。

【0007】

従来技術の触媒劣化診断方法として、COシフトコンバータと燃料電池の間にCOセンサーを設置して、COシフト触媒の劣化状態を監視する方法（特許文献1）が提案されている。この場合、CO検出のために、低価格の簡易型の可燃性ガスセンサーを適用しようとする、改質ガス中には可燃性ガスとして数十容積%の多量の H_2 が含まれているため、これと共存する数千ppmオーダのCOを選択的に定量測定するのは困難である。 H_2 過剰のガス雰囲気下で選択的にCOだけを定量するためには高価な赤外吸収式CO分析装置を適用する必要がある、これを適用するとシステムのコストアップにつながる。

【0008】

他に燃料電池システムのCO選択酸化触媒を充填したCO除去装置の後流位置に酸素センサーを設置した例（特許文献2）がある。

【0009】

この技術の目的は、過剰の空気が供給されると、空気中の O_2 は改質ガス中に高濃度に含まれる H_2 と反応して H_2O を生成して、改質した H_2 量を減少させるので、これを防ぐため、CO酸化反応に必要な空気が過剰に供給されないようにすることである。そのため、CO除去装置の出口の O_2 濃度をモニタリングし、その変化に応じて必要最小限の空気を供給する。特許文献2には O_2 濃度の変化からCO選択酸化触媒の劣化状態を判断することは記載されていない。

【0010】

【特許文献1】特開平2-56865号公報

【0011】

【特許文献2】特開平8-133702号公報

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、CO除去用触媒の劣化診断手段を備えた燃料電池システム及びその運転方法を提供することを目的とする。特に、本発明は簡便な方法でCO除去触媒の劣化状態を診断することを可能とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は、気体または液体の炭化水素系燃料をCOとH₂を含む改質ガスにする改質装置、前記COを前記改質ガス中に酸化ガスを供給してCOとO₂を選択的に反応させるCO除去装置、該CO除去装置の上流に酸化剤ガス供給手段、前記CO除去装置の後流に酸素濃度センサーを備えた燃料改質装置と該燃料改質装置の後流に燃料電池を備えたシステムにおいて、前記CO除去装置に充填された触媒の劣化状態を前記酸素濃度センサーで検出した酸素濃度の増加からCO選択酸化触媒の劣化状態を診断することを特徴とするものである。

10

【0014】

本発明の重要な実施形態においては、CO選択酸化触媒の劣化状態は、改質装置の起動・停止回数及び累積運転時間等の運転パラメータに依存するという発見に基づき、これらの運転パラメータを参照してCO除去触媒の劣化状態の診断を行うものである。特に、改質装置の起動・停止を頻繁に行う家庭用燃料電池システムなどのいわゆるDSS (daily start & stop) 運転を行うシステムにおいて、起動・停止に伴ってCO触媒の劣化が促進される。本発明は、この運転パラメータ要因を考慮し、CO選択触媒の劣化診断を非常に簡便かつ高い信頼性で達成したものである。

20

【0015】

CO選択酸化触媒の劣化状態を、CO除去装置の酸素濃度をリアルタイムで検知し、CO選択酸化触媒が劣化したと判定された場合は、燃料電池に供給する燃料ガスを停止するなどの対策を施すことにより、燃料改質装置から燃料電池の許容濃度以上のCOが燃料電池に流入し、電池内の電極触媒を劣化させたり、電池性能が低下したりするのを防止することができる。

【0016】

H₂を多量に含む改質ガス中のCO濃度を簡易型の可燃型センサーで定量するのは困難であるが、CO濃度と相関があり、かつ簡易型センサーによっても定量検出が可能な代替物質があればよい。本発明ではCO濃度と相関がある改質ガス中の代替物質としてO₂に着目した。赤外吸収式CO分析装置に比較すれば、安価な簡易型の酸素センサーは自動車の排ガスセンサーとして既に利用されていて、酸素濃度センサーを用いるのが最も合理的であることが分かった。

30

【0017】

本発明において用いられるCO除去装置に充填する触媒は、高濃度のH₂中においてもCOとO₂を選択的に反応させ、H₂とO₂との反応をなるべく起こさないものである。その組成、製造法について説明すれば、以下のとおりである。

1) 触媒種類に関して

40

CO選択酸化触媒は、触媒活性成分である貴金属のPt, Ru, Pd, Rhなどの貴金属を単独で、又はそれらを2種以上を無機酸化物担体に担持するか、あるいはそれら貴金属と卑金属の酸化物を、無機酸化物担体に担持して構成される。Ruなどの貴金属の担持量は、担体重量の0.05～5wt%が好ましい。

【0018】

卑金属の酸化物としてはアルカリ土類金属の酸化物、ランタノイド系の酸化物があげられる。アルカリ土類金属の酸化物としてはMgO, BaO, CaO, SrO、ランタノイド系の酸化物としては、Ce₂O₃、La₂O₃などがある。卑金属の担持量は、担体重量の1～40wt%が好ましい。

【0019】

50

無機酸化物担体としては、アルミナまたはアルミナ含有の多孔質アルミナ複合酸化物、チタニア、シリカ、それらの混合物や複合酸化物等が好適である。

2) 触媒調製法に関して

Ru等の貴金属あるいは更にアルカリ土類金属酸化物等の卑金属酸化物のアルミナ担体への担持方法は、例えば硝酸ルテニウム溶液、硝酸マグネシウム溶液を所定量、アルミナ担体等を含浸させた後、乾燥後、所定温度において焼成して、Ru等とMgO等をアルミナ担体等に担持する。触媒成分の担体への担持方法としては含浸法のほか、混錬法、共沈法など任意の方法が採用できる。

【0020】

本発明において、予めCO除去率と酸素濃度の相関データを取得する際に、CO除去装置に充填するCO選択酸化触媒は、実際に運転に使用される触媒と実質的に同じ成分・組成を持ち、実質的に同じ製法（調整法、焼成温度、時間など）によって調整されたものを使用する。

【0021】

本発明によれば、燃料改質装置のCO除去装置に充填したCO選択酸化触媒の劣化状態を、安価な酸素センサーによりリアルタイムで検出した酸素濃度を、触媒劣化評価手段に予めインプットされた、酸素濃度とCO除去率の相関データと照合することによりCO除去率を演算し、このCO除去率と運転時間に係わるパラメータの関係から、CO除去率が下限目標値以下となる時期を予測することで、触媒を交換する時期を判定できる。

【0022】

また触媒を交換する前に、触媒層温度を上昇したり、または燃料改質装置への燃料または空気量を低減したりすることで、触媒性能を維持できるようにする。CO除去率が下限目標値以下となる数日前に、燃料電池への改質ガス供給を停止し、PEFC燃料電池へ許容値以上のCOが流入しないようにすることで、PEFC燃料電池の劣化を未然に防止する。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、改質ガス中のCOを選択的に酸化して除去するCO除去装置のCO選択酸化触媒の劣化状態を簡便かつ安価な手段により高精度で診断できるので、燃料電池の特性低下を確実に防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

次に、図1～図7を参照して、本発明の実施例を説明する。

（実施例1）

図1は、本発明による一酸化炭素除去用触媒の劣化評価手段を備えた燃料電池システムの一実施例を示す系統図である。図1において、PEFC燃料電池システムは、改質器8、COシフト反応器7、CO選択酸化触媒が充填されたCO除去装置4、5から構成される燃料改質装置と、PEFC燃料電池スタック15から構成される。CO除去装置4、5の入口又は上流位置に空気6を供給し、式(3)に示すCO選択酸化反応に必要な酸素を供給する。

【0025】

第1のCO除去装置4の出口又は後流9には酸素濃度センサー1が設置されており、改質ガス9に含まれる酸素を連続的にモニタリングする。また、CO除去装置の上流には酸化剤ガスの供給装置6を設ける。なお、この酸素濃度センサー1は図に示すように、第1のCO除去装置4の後流に設ける。なお、第1のCO除去装置4の後流のみでなく、第2のCO除去装置の後流にも設けてもよい。ここで出口とはCO除去装置の外部とは限定されず、除去装置の末端部分近傍を含むもので、CO除去触媒層の劣化状態を診断に必要なO₂濃度を検出できる位置を指す。

【0026】

同様に、CO除去装置の上流又は入口に酸化剤ガスを供給するが、この入口はCO除去

10

20

30

40

50

装置の外部だけでなく、CO除去装置の入口近傍も含むものとする。

【0027】

CO除去装置を2段に分ける理由は、1段ではCOシフト反応器7から供給されるCO濃度が約数1000ppmと高いため、これを1段で10ppm以下に下げるのは困難である。即ち、1000ppmを超える程度のCOを完全に除去するには酸化剤の量を多くしなければならず、そうするとH₂も消費される可能性がある。そこで、第1のCO除去装置（上流のCO除去装置）により一旦100ppm程度に下げ、次いで第2のCO除去装置で10ppm以下に下げる。ただし、触媒量が多くなりコストが上昇することもあるが、処理ガス量に対し、触媒量を十分に多くすれば、1つのCO除去装置でも良い。その実施例は追って説明する。

10

【0028】

触媒劣化評価手段2では、あらかじめインプットされた酸素濃度と触媒のCO除去率の相関データを基に、酸素センサー1で計測した酸素濃度よりCO除去率を算出して、その結果から触媒の劣化状態を評価する。更に触媒寿命評価手段3では燃料改質装置の起動・停止・積算運転時間などの運転時間に係わるパラメータと触媒劣化評価手段2で演算したCO除去率の関係から、CO除去率が目標値以下となる時期を予測し、触媒の交換時期を判定する。基礎試験での触媒の加速劣化試験結果によると、1段目のCO除去装置4の入口条件での性能は初期に比べて大幅に低下するが、2段目のCO除去装置5の入口条件での性能は初期に比べて殆ど低下していない。よって触媒劣化評価手段2において1段目のCO除去装置4の触媒が劣化したと判断された時点で、燃料電池への改質ガス供給を停止し、その後、安全性をみて1段目と2段目の触媒を交換するようにする。

20

【0029】

常時H₂リッチガス中のCO濃度を監視し、例えばCO濃度が10ppm以下の場合は、このH₂リッチガスを、バルブ24を介して燃料電池スタック15に供給する。

【0030】

オートサーマル方式の燃料改質装置を備えた家庭用PEFCシステムでは、燃料の都市ガス10と空気11は補助燃焼器12で予熱された後、改質器8へ供給される。また、補助燃焼器12から燃焼ガスは燃焼排ガス13が排出される。

【0031】

PEFC燃料電池スタック15へはH₂を含む改質ガス9と空気21を供給することにより発電する。冷却水タンク19から水20が供給され、その結果、加熱された温水は貯湯槽16に貯められる。貯湯槽16内の水の一部は蒸気発生器14で加熱され、蒸気として改質器8へ供給される。PEFC燃料電池15のアノードから排出されるアノード排ガス23は気水分離器18で気体と液体に分離された後、補助燃焼器12へ導入され、未燃分は燃焼排ガス13として系外へ排出される。

30

【0032】

貯湯槽16の湯の一部は追炊給湯器17で更に加熱され、管22から他の用途のために排出される。また、空気21はポンプにより燃料電池スタック15に供給される。

（実施例2）

図2に本発明の原理となるCO除去装置出口の酸素濃度とCO除去率の相関を示した。図において、横軸に「運転初期のCO除去装置出口のO₂濃度」に対する「ある時間運転後のCO除去装置出口O₂濃度」の比率を示した。又、縦軸にCO除去率を示す。横軸の値が大きくなる程、CO除去装置出口O₂濃度は増加することになる。図2には、触媒層の平均温度範囲が140～180℃であるとの結果を示すが、各温度においてCO除去率が低下すると、CO除去装置出口の酸素濃度が増大するという傾向がみられた。

40

【0033】

この実験で用いたCO選択酸化触媒はRuO₃ 5重量%をAl₂O₃に担持させたものである。この実験は加速劣化試験で、実験条件は、空間速度（SV）が10,000h⁻¹で、O₂/CO=1.0（容量比）、触媒層入口組成（wetベース）はCO=1000ppm、O₂=1000ppm、H₂=37vol%、CO₂=13vol%、H₂=

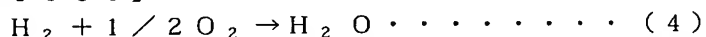
50

15 vol %, $N_2 = 34.8$ vol % である。

【0034】

CO選択酸化触媒が劣化して、COを酸化するために供給した空気中の O_2 が残存した場合は、改質ガス中には O_2 濃度に対して数百倍の H_2 が含まれているため、式(4)に示すように、全ての O_2 は H_2 と反応して消費される。そのため、反応後の改質ガス中に O_2 は残存しないのではないかと当初は考えた。

【0035】



しかし、基礎実験によれば、劣化したCO選択酸化触媒に対して式(3)に示すCO選択酸化反応を実施し、出口ガスを分析したところ、COとともに O_2 も残存するという事が初めて明らかになった。すなわちCO除去装置内に充填したCO選択酸化触媒が劣化すると、CO除去装置出口の酸素濃度は増加するので、酸素濃度を検出することで触媒の劣化状態を判断できることがわかった。同じCO除去率で比較すると触媒層温度が高くなるほど、CO除去装置出口の酸素濃度は低くなることがわかる。これは触媒層温度が高くなると、式(4)の反応による O_2 消費が多くなるためである。

【0036】

各触媒では触媒層温度、 O_2 /CO比率、空間速度が同じであれば出口 O_2 濃度とCO除去率の相関は固有となるので、あらかじめCO除去装置に充填するCO選択酸化触媒に対し、使用する反応条件において出口 O_2 濃度とCO除去率の相関性データを取得しておく。そして、この相関データを触媒劣化評価手段2にインプットしておけば、酸素センサーから得られた酸素濃度に対して、簡易的にかつリアルタイムでCO除去率を予測でき、その値が目標値以下となったら改質ガスバイパス弁25を開き次に改質ガス燃料電池入口弁24を閉じる。これにより、COを許容値以上に含んだ改質ガス9がPEFC燃料電池13へ流入することを防ぐ。

(実施例3)

図3に基礎試験でのCO選択酸化触媒の寿命変化に関する一実施例を示す。横軸に燃料改質装置の起動・停止回数、左側の縦軸にCO除去率および右側の縦軸に運転初期のCO除去装置出口の O_2 濃度に対するある時間運転後のCO除去装置出口の O_2 濃度の比率を示す。

【0037】

この試験は加速劣化試験であり、実際の触媒の劣化速度よりもかなり早く劣化することを示している。しかし一般には、前述したCO除去触媒は、その数倍ないし数十倍の時間をかけて劣化するので、CO触媒劣化評価・診断システムを構築する場合は、この点を十分考慮する。

【0038】

試験ではRuを Al_2O_3 に担持させたCO選択酸化触媒を用いた。(SV)は10、 $000 h^{-1}$ であった。反応模擬ガスを使用し、起動時は一定時間で反応温度まで昇温して反応温度に達したら一定時間運転し、その後、室温近辺まで冷却するという同じパターンの試験を繰り返し、この一連の試験パターンの回数を起動・停止回数とした。基礎試験は実機条件よりも触媒に対して過酷な条件で実施しており、加速率は実機の約10倍である。

【0039】

燃料改質装置の起動・停止回数が増加するにつれ、CO除去率は直線的に低下した。燃料改質装置の起動・停止回数とCO選択酸化触媒のCO除去率の関係は直線近似できるため、触媒寿命評価手段3では、触媒劣化評価手段2で演算したCO除去率とその時点の燃料改質装置の起動・停止回数から、起動・停止回数に対するCO除去率の低下率を演算する。この低下率を基にCO除去率が目標値以下となる燃料改質装置の起動・停止回数を予測し、CO選択酸化触媒の交換時期を判定する。ここでは運転時間に係わるパラメータとして燃料改質装置の起動・停止回数を一例としたが、他の運転時間に係わるパラメータでは燃料改質装置の積算運転などがある。

10

20

30

40

50

(実施例 4)

図 4 は本発明の触媒劣化評価手段および触媒寿命評価手段に関するプログラムのフローチャートである。最初に酸素センサーで CO 除去装置出口の酸素濃度を検出する。次に酸素センサーからの酸素濃度値を触媒劣化評価手段に送信する。

【0040】

触媒劣化評価手段において、酸素センサーで検出した酸素濃度値を、あらかじめ取得し蓄積しておいた、酸素濃度値と CO 除去率の相関データに照合して、現状の CO 除去率を演算する。この場合、酸素濃度センサーで検出した時点 (t_1) の触媒劣化状態を診断するか、あるいは必要に応じて、 t_1 の前後の劣化状態を診断又は予測しても良い。

【0041】

次に触媒寿命評価手段において、現状の CO 除去率と起動・停止回数の関係から、CO 除去率の低下速度を求め、CO 除去率の下限目標値に低下するまでの起動・停止回数を演算し、CO 選択酸化触媒の交換時期：T を予測する。例えば予測された触媒の交換時期が 7 日以内と判断されたら、運転方法 1 の CO 除去装置の触媒層温度を上昇する。あるいは、運転方法 2 の CO 除去装置へ供給する酸化剤（空気）の量を増大する。もしくは、運転方法 3 の燃料改質装置に供給する空気及び燃料の量を低下する等の操作を実施し、CO 除去性能が回復するかを検討する。この結果、性能が向上できる見込みがない場合は、運転方法 4 の燃料電池への改質ガス供給を停止して、許容値以上の CO が P E F C 燃料電池へ流入するのを防止する。そして燃料電池の運転を停止する。

(実施例 5)

図 5 は、本発明による他の実施例による燃料電池システムの系統図である。図 5 において、酸素センサー 1 を第 1 の CO 除去装置 4 及び第 2 の CO 除去装置 5 の後流に配置し、両者の検出値を触媒劣化評価手段 2、触媒寿命評価手段 3 により CO 選択酸化触媒の評価をする。なお、この実施例とは別に、汽水分離器 18 出口の後流に酸素濃度センサーを配置しても良い。この場合、ガス中からは水分が除去されているため、酸素センサー 1 に対して除湿器を設置する必要がなくなるという効果がある。

(実施例 6)

図 6 において、CO 除去装置 4 は 1 個であり、その後流に酸素センサー 1、触媒劣化評価手段 2、触媒寿命評価手段 3 を配置した。CO 除去装置 4 の触媒が劣化したと判断された時点で、燃料電池への改質ガスの供給を停止し、その後、安全を確認してから触媒を交換する。

【0042】

図 6 の燃料電池システムの構成及び作用は、上記以外は図 1、図 5 において説明したものと実質的に同じであり、同じ参照番号は同じものを意味する。

(実施例 7)

図 7 は、本発明による更に他の実施例による燃料電池システムの系統図である。図 7 において、酸素センサー 1 は第 1 の CO 除去装置 4 の後流には設置しないで、第 2 の CO 除去装置 5 の後流に設置してある。本実施例では CO 除去装置 4 の上流に供給する空気 6 に含まれる O_2 と CO 除去装置 4 入口の CO 濃度との比率である O_2 / CO は 1.0、また CO 除去装置 5 の上流に供給する空気 6 に含まれる O_2 と CO 除去装置 5 入口の CO 濃度と比率である O_2 / CO は 2.0 に設定する。触媒劣化評価手段 2 には、あらかじめ、運転初期の CO 除去装置 4 の触媒、及び CO 除去装置 5 の触媒に対して、各々の O_2 / CO 条件で触媒性能を評価した時の酸素濃度と CO 除去率の相関データをそれぞれインプットしておき、任意の運転時間において各々の触媒の劣化状態を判定し、触媒の交換時期を予測する。

【0043】

図 7 の燃料電池システムの構成及び作用は、上記以外は図 1、図 5 において説明したものと実質的に同じであり、同じ参照番号は同じものを意味する。

【0044】

以上説明した種々の実施例によれば、簡易な酸素センサーで測定した酸素濃度からリア

10

20

30

40

50

ルタイムでCO選択酸化触媒の劣化状態を評価でき、この結果に基づき劣化した触媒の交換時期を予測することが可能である。本発明はCO選択酸化触媒を有するCO除去装置を燃料改質装置に組み合わせた燃料電池システムであって、例えば家庭用PEFCシステムおよび業務用PEFCシステム等に適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】本発明による一酸化炭素除去用触媒の劣化評価手段を備えた燃料電池システムの一実施例を示す系統図である。

【図2】本発明による一酸化炭素除去用触媒の劣化評価手段で使用する酸素濃度の増加とCO除去率の低下に関する相関図の一実施例を示す図である。

【図3】本発明による燃料改質装置の起動・停止回数に対するCO除去率の低下を示す一実施例を示す図である。

【図4】本発明による触媒劣化評価手段および触媒寿命評価手段に関するプログラムのフローチャートである。

【図5】本発明による一酸化炭素除去用触媒の劣化評価手段を備えた燃料電池システムの他の実施例を示す系統図である。

【図6】本発明の他の実施例による一酸化炭素除去用触媒の劣化評価手段を備えた燃料電池システムの系統図である。

【図7】本発明の更に他の実施例による一酸化炭素除去用触媒の劣化評価手段を備えた燃料電池システムの系統図である。

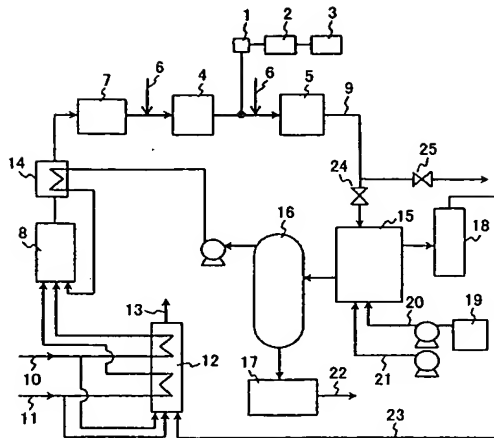
【符号の説明】

【0046】

1…酸素濃度センサー、2…触媒劣化評価手段、3…触媒寿命評価手段、4…第1のCO除去装置、5…第2のCO除去装置、6…空気、7…COシフト反応器、8…改質器、9…改質ガス、10…都市ガス、11…空気、12…補助燃焼器、13、26…燃焼排ガス、14…蒸気発生器、15…PEFC燃料電池、16…貯湯槽、17…追炊給湯器、18…気水分離器、19…冷却水タンク、20…水、21…空気、22…温水、23…アノード排ガス、24…改質ガスの燃料電池入口弁、25…改質ガスバイパス弁。

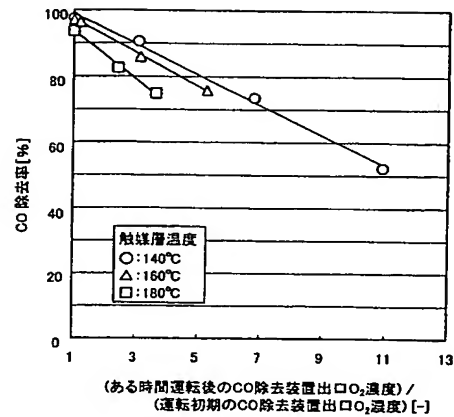
【図 1】

図 1



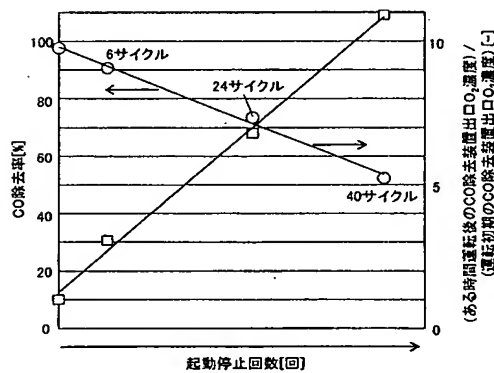
【図 2】

図 2



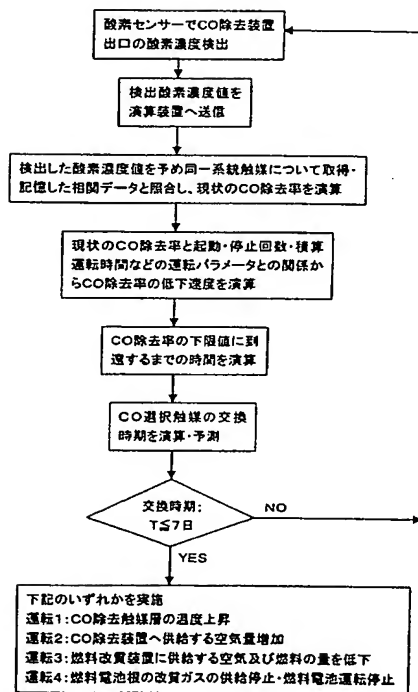
【図 3】

図 3



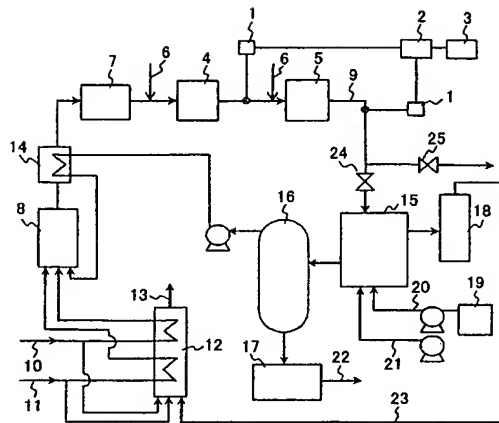
【図 4】

図 4



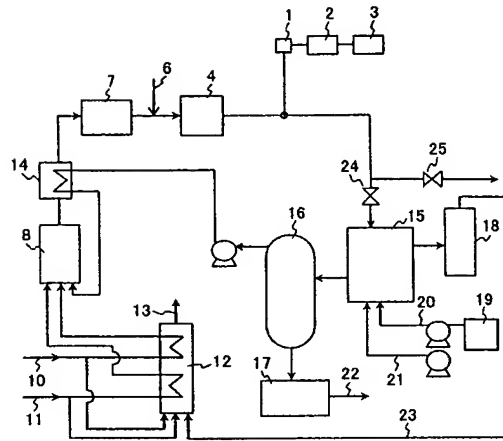
【図 5】

図 5



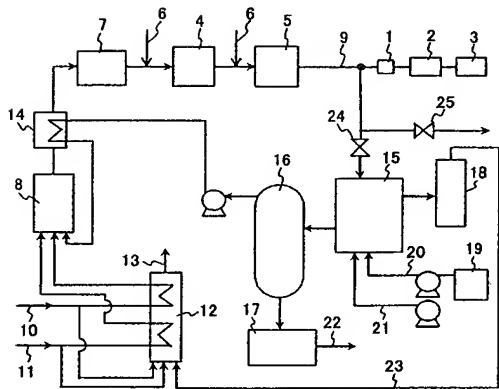
【図 6】

図 6



【図 7】

図 7



フロントページの続き

(72)発明者 吉田 紀子

茨城県日立市大みか町七丁目 2 番 1 号 株式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

(72)発明者 永山 更生

茨城県日立市大みか町七丁目 2 番 1 号 株式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

(72)発明者 東山 和寿

茨城県日立市大みか町七丁目 2 番 1 号 株式会社日立製作所電力・電機開発研究所内

(72)発明者 谷田部 広志

広島県呉市宝町 6 番 9 号 バブコック日立株式会社呉事業所内

(72)発明者 宮田 輝史

広島県呉市宝町 6 番 9 号 バブコック日立株式会社呉事業所内

F ターム(参考) 4G140 EA03 EA07 EB35 EB36 EB42

5H027 AA06 BA01 BA17 KK31 MM12



THIS PAGE BLANK (USPTO)